

ТЕРМОДИНАМИКА СУБЛИМАЦИИ ГАЛОГЕНИДОВ МЕТИЛАММОНИЯ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Болячкина М.С., Цветков Д.С., Иванов И.Л., Зуев А.Ю.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Гибридные перовскиты $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) рассматриваются как перспективные материалы для солнечной энергетики с большим коэффициентом полезного действия по сравнению с коммерческими изделиями на основе кремния. Данные перовскиты обладают высокой диэлектрической проницаемостью, широким диапазоном оптического поглощения и фотолюминесценцией, что в целом определяет к ним интерес со стороны оптоэлектроники и фотовольтаики. Более глубокое изучение термодинамических свойств позволит увеличить КПД и продлить срок службы таких элементов.

Поэтому целью данной работы являлось изучение термодинамики образования гибридных перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) при помощи калориметрии растворения и измерения давления насыщенного пара галогенидов метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в широком диапазоне температур методом увлечения потоком.

Синтез галогенидов метиламмония был произведен путем добавления кислоты к раствору метиламина при охлаждении и постоянном перемешивании с дальнейшим выпариванием на водяной бане: $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HX} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Для получения галогенидов свинца сливались растворы кислот и соли свинца, затем отфильтровывали и высушивали осадок: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{HX} \rightarrow \text{PbX}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH} + 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Гибридные перовскиты $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) были получены методом ампульного синтеза: $\text{PbX}_2 + \text{CH}_3\text{NH}_3\text{X} = \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Фазовый состав образцов на всем промежутке синтеза контролировали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении при комнатной температуре.

Давление насыщенного пара измеряли методом транспирации в специальной установке, включающей в себя стеклянный реактор, трехзонную печь и газовый расходомер РРГ-12. В качестве газа-носителя использовали аргон. Эталонном для оценки погрешности измерения давления пара послужил хлорид аммония. Образец галогенида метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) для измерения давления пара высушивали под вакуумом и загружали в стеклянный реактор. Измерения проводились в диапазоне температур от 140 до 270 °C и при потоке аргона от 40 до 60 мл/мин.

Методом калориметрии экспериментально определены теплоты растворения гибридных перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), галогенидов метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), галогенидов свинца PbX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), и на их основе рассчитаны стандартные энтальпии образования гибридных перовскитов при 298 К. Измерения проводились в изотермических условиях при 298 К на калориметре оригинальной конструкции типа Тиана-Кальвэ.